

P601

ジチエニルエテンオリゴマーの光閉環反応量子収率

CREST・九大院工 ○小島誠也・海江田晃彰・入江正浩

【目的】 溶液中では、ジチエニルエテンは光反応活性なアンチパラレル型と光反応不活性なパラレル型の2つのコンフォメーションがほぼ等量存在するため、光閉環反応量子収率は0.5以上にはならない。本研究では、励起状態におけるアンチパラレルコンフォメーションを増大させ、光閉環反応量子収率を向上させることを目指し、3重結合で結合したジチエニルエテン2、3および4量体を合成し量子収率の測定を行った。

【実験および結果と考察】 ジチエニルエテン2、3および4量体は、単量体と同様にヘキサン中で紫外光照射により着色し、可視域に吸収をもつ閉環体が生成した。これらのオリゴマーは、パラレル型とアンチパラレル型のコンフォメーションが混在している。77Kにおける蛍光偏光スペクトル測定から、励起エネルギーは三重結合を通して分子内励起エネルギー移動していることが示唆された。そのことから、すべてのモノマーユニットがパラレル型のコンフォメーションのときのみ光反応不活性であり、分子内に1ユニットでもアンチパラレル型のコンフォメーションが存在すると光反応活性になると推定される。ここで、単量体のアンチパラレル型の光閉環反応量子収率を Φ_0 とし、パラレル型とアンチパラレル型が等量存在するとすると、2、3および4量体の閉環反応量子収率は $3/4 \Phi_0$ 、 $7/8 \Phi_0$ および $15/16 \Phi_0$ となる。表には、計算値と実験的に測定したオリゴマーの量子収率とを示した。計算値と実験値はよく一致している。3重結合で結合したジチエニルエテンオリゴマーは効率よく分子内励起エネルギー移動が起こるため、モノマーユニットの増加にともない光閉環反応量子収率が増加した。

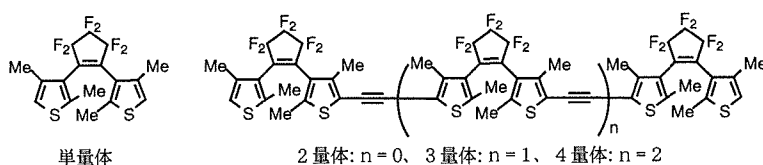


表 光閉環反応量子収率

オリゴマー	計算値		実験値
	$\Phi_0 = 0.42$		
単量体	$1/2 \Phi_0$	0.21	0.21
2量体	$3/4 \Phi_0$	0.32	0.31
3量体	$7/8 \Phi_0$	0.37	0.36
4量体	$15/16 \Phi_0$	0.40	0.40

P602

ジアリールエテン単結晶のフォトクロミズム—量子収率の決定

CREST・九大院工 ○小島誠也・武藤佳史・入江正浩

【目的】 溶液中でのジアリールエテンには光反応活性なアンチパラレル型と光反応不活性なパラレル型のコンフォメーションが存在し、吸収した光の半分が反応に使われず失活するため、光閉環反応量子収率は0.5以上にはならない。結晶状態では、ジアリールエテンは光反応活性なアンチパラレル型のみ固定されており、高い量子収率が期待される。本研究では、ジアリールエテン結晶の光閉環・光閉環反応量子収率の測定を行い、溶液中での値と比較検討した。

【実験および結果と考察】 量子収率の測定はCCD型の検出器を備え付けた偏光顕微鏡を用いて行った。紫外光照射により、単結晶 **1a** は赤色に、単結晶 **2a** は青色に着色した。反応は結晶表面だけでなく、結晶内部にまで進行していることを確認した。結晶状態での閉環体のモル吸光係数は、開環体結晶に紫外光を照射し、吸光度を測定した後、ヘキサンに溶かし結晶内部に存在する閉環体の分子数を計測することにより決定した。光閉環反応量子収率はPMMA中に分散させたフルルフルギドの反応速度との比およびモル吸光係数から計算し、表のように求められた。**1** では2種類の結晶面で測定し、同じ値が得られた。これは量子収率が測定結晶面に依存しないことを示している。**1**、**2** ともに、結晶状態での値は溶液中での値の約2倍となり、高い量子収率が得られた。光閉環反応量子収率は、開環体結晶に紫外光を照射し着色させ、可視光照射による光閉環反応速度をその溶液中でのものと比較して求めた。その結果、**1** ではほぼ同程度、**2** ではヘキサン中に比べて結晶状態で大きな値となった。開環体結晶格子中での閉環体分子の安定性が光閉環反応量子収率に影響しているものと思われる。

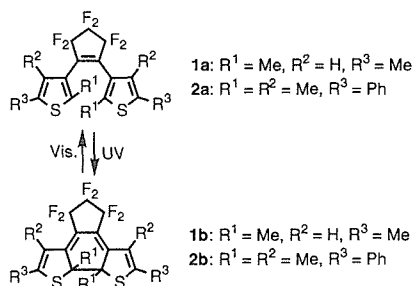


表 ヘキサン中および結晶状態での光閉環・光閉環反応量子収率

	1		2	
	結晶状態		ヘキサン中	結晶状態
	A面	B面		
閉環反応	0.40	0.80	0.46	0.96
開環反応	0.10	0.085	0.015	0.027